

FUNCTIONAL MICROEMULSION OF CORE-SHELL TYPE

Patent number: JP7316242
Publication date: 1995-12-05
Inventor: YANAGIUCHI KAZUO; others: 01
Applicant: TAISEI KAKO KK
Classification:
- international: C08F265/06; A61K7/00; A61K7/42; C09D151/00
- european:
Application number: JP19940106977 19940520
Priority number(s):

[View INPADOC patent family](#)

Abstract of JP7316242

PURPOSE:To obtain a microemulsion of a core-shell type which has functional properties such as ultraviolet-screening, fragrant, mildewproofness, and rust-preventing properties and is used for a coating agent, an ink, cosmetics, etc.

CONSTITUTION:This emulsion comprises cores comprising a polymer of an acrylic and/or a methacrylic ester contg. 20wt.% or lower functional compd. and shells comprising a copolymer of 60-95wt.% acrylic and/or methacrylic ester with 40-5wt.% alpha,beta-monoethylenically unsatd. carboxylic acid and has a ratio of core to shell of (10:1)-(1:10) and a particle size of 0.3µm or lower.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-316242

(43)公開日 平成7年(1995)12月5日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 265/06	MQM			
A 6 1 K 7/00		J		
		N		
7/42				
C 0 9 D 151/00	P G X			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-106977

(22)出願日 平成6年(1994)5月20日

(71)出願人 592161213

大成化工株式会社

東京都葛飾区西新小岩3丁目5番1号

(72)発明者 柳内 一夫

千葉県船橋市芝山3丁目11番23号

(72)発明者 玉沢 光夫

千葉県松戸市小山523の8番地 サングリ

ーンB-307号

(74)代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54)【発明の名称】 機能性を有するコア-シェル型マイクロエマルジョン

(57)【要約】

【目的】 紫外線防止、芳香、防カビ、防錆等の機能性を有し、コーティング剤、インキ、化粧品等に使用されるコア-シェル型マイクロエマルジョンの提供。

【構成】 コア成分が、20重量%以下の機能性化合物を含むアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルの重合体。シェル成分が、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステル60～95重量%と α βモノエチレン性不飽和カルボン酸40～5重量%の共重合体からなり、コア/シェル比が10/1～1/10の範囲にあり、粒径が0.3 μ 以下であるコア-シェル型マイクロエマルジョン及びこれを含有するコーティング剤、インキ、又は化粧品。

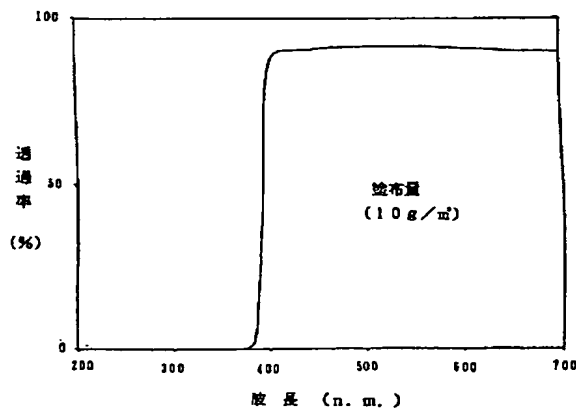


図1. 紫外線吸収スペクトル図

・【特許請求の範囲】

【請求項1】 コア成分が機能性化合物の少なくとも1種を20重量%以下含有するアクリル酸エステルおよび/または、メタクリル酸エステルの重合体、シェル成分がアクリル酸エステルおよび/または、メタクリル酸エステル60～95重量%と $\alpha\beta$ モノエチレン性不飽和カルボン酸40～5重量%の共重合体からなり、コア/シェル比が10/1～1/10の範囲にあり、粒径が0.3 μ 以下であるコア/シェル型マイクロエマルジョン。

【請求項2】 機能性化合物が、紫外線吸収剤である請求項1記載のマイクロエマルジョン。

【請求項3】 請求項1記載のエマルジョンを含有するコーティング剤。

【請求項4】 請求項1記載のエマルジョンを含有する化粧品。

【請求項5】 請求項2記載のマイクロエマルジョンを含有するコーティング剤。

【請求項6】 請求項2記載のマイクロエマルジョンを含有する化粧品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、紫外線防止、芳香、防カビ、防錆、芳香性等の機能性を有し、コーティング剤、インキ、化粧品等に使用されるコア/シェル型マイクロエマルジョンに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、美観と保護を目的としたコーティング剤以外の紫外線吸収機能、防カビ機能、防錆機能等を有するいわゆる機能性コーティング剤の構成は、上記のような機能性を発現させる化合物をフィラーとして、これをバインダーである樹脂成分と混練し、分散媒である溶剤もしくは水中に分散させたものとなっているのが通常である。一方では地球環境上の問題、人体保護、火災に対する安全性の観点から、上記機能性コーティング剤も水性化が望まれ、この方向へ移行しつつあるのも事実である。

【0003】 この機能性コーティング剤の水性化の際、技術上の問題点は、化学的な特性の著しい機能性化合物をいかにバインダーで包み込み、水中に分散せうるかにかかっている。もし、これが完全でないと、経時的に保管中にバインダーで包み込まれた中からしみ出てきて貯蔵安定性をそこねたり、形成膜を不均一にしたりして実用不能に至ることとなる。従って、この問題の克服に、界面重合法（特開昭59-159177、特開昭59-172653）、コアセルベーション法（特開昭61-254243、56-49312）、*in situ*重合法（特開昭59-162943）、複相エマルジョン法等のマイクロカプセル化法が試みられているが、いずれも粒子径が大きすぎたり、他樹脂系との相容性が不足したりして、機能性コーティング剤としての実用化

までには至っていないのが実状である。

【0004】 また通常の乳化剤を使用するエマルジョンに、その構成する粒子中に機能性化合物を重合中に分散させる試みは、乳化力に欠けるため、粒子内に化合物が取り込まれず、重合安定性を失い製造出来ないのが実状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、紫外線防止、防カビ、防錆、芳香性等の機能性を有する水性コーティング剤として、貯蔵安定性と均一な塗膜形成を可能とするマイクロエマルジョンを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記技術上の課題を解決する手段として、安定な微粒子の得られるコア/シェル型エマルジョンのコアの中に重合中に該機能性化合物を閉じこめる手段を思いつき鋭意検討した結果本発明を完成することが出来た。そのエマルジョンは、コア成分が機能性化合物の1種を20%以下含むアクリル酸エステル/メタクリル酸エステル、その他の単量体80～100%の共重合体、シェル成分がアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、その他の単量体60～95%と $\alpha\beta$ エチレン性不飽和カルボン酸40～50部のMw5千～10万の水溶性共重合体からなり、コア/シェル比が1/10～10/1である平均粒径0.3 μ 以下であるコア/シェル型機能性マイクロエマルジョンである。

【0007】 本発明の機能性のコア/シェル型エマルジョンは、種々の合成方法によって得られる水溶性樹脂をアミンまたは、アンモニアで中和し、水中に分散した溶液中に機能性化合物を溶解させたモノマー溶液を滴下することにより合成される。この際水中に分散させたシェルポリマー中に、機能性化合物を含有した疎水性モノマーが漸次進入し、重合すると推測される。このため、重合安定性に優れ、機能性化合物が均一にコアポリマー中に分散された形になる。

【0008】 コア部分の重合体製造用の単量体としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが用いられ、場合により他の単量体を加えてもよい。

【0009】 アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体の例としては、アクリル酸もしくは、メタクリル酸のC₁～C₁₂アルキルエステル例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウレル、メタクリル酸ラウレル、メタクリル酸2エチルヘキシル、アクリル酸2ヒドロキシエチル、メタクリル酸2ヒドロキシエチル等；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル；ジメチルアミノエチルメタクリレート等があげられ、これらの1種又は2

・種以上が用いられる。

【0010】その他の単量体の例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン等のモノエチレン性不飽和アミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸アリル等のモノエチレン性不飽和アルコールのエステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のモノエチレン性不飽和ニトリル；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族モノエチレン性不飽和単量体；ビニルエチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アリルエチルエーテル等のモノエチレン性不飽和エーテル単量体；アリルアルコール等のモノエチレン性不飽和アルコール；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有単量体等があげられる。次に、機能性化合物としては、紫外線吸収剤、香料、防カビ剤、防錆剤、防汚剤が挙げられる。

【0011】また、紫外線吸収剤の例としては、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤、ジヒドロベンゾキノ、2-ヒドロキシ4-メトキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ4-ジニトロキシベンゾフェノン、2-2'-ジヒドロキシ-4-4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾキノ、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、メトキシジベンゾイルメタン、オクチルメトキシシナメート等が挙げられる。

【0012】香料の例としては、アンスラニル酸メチル、安息香酸ベンジル、安息香酸メチル、イソ吉草酸イソアミル、イソ吉草酸エチル、 γ -ウンデラクトン、エチレンブシレート、カラクソクド、酢酸ジメチルベン

ズレカルビトール、酢酸ヒドリル、酢酸リナリル、サリチル酸イソアミル、サリチル酸ベンジル、シクロペンタデカノリド、ジメチルベンジルカルビノール、テトラヒドロリナロール、 β -ナフチルエチルエーテル、ノナラクトン、バニリン、プロピオン酸イソアミル、プロピオン酸ベンジル、p-メチルアセトフェノン等が挙げられる。

【0013】防カビ剤の例としては、N-トリクロロエチルチオフタルイミド、ジヨードメチルスルホン、2, 4-トリアゾリルベンズイミダゾール、3, 4, 5-トリプロモサリチルアニリド、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルスルホピリジン、テトラクロロイソフタロニトリル等が、挙げられる。

【0014】防錆剤、防汚剤の例としては、ケイ皮酸エチル、トリブチルスズクロリド等が挙げられる。コア部の機能性化合物の共重合体モノマー中に占める割合は、機能性化合物と共重合体モノマーに対する溶解性に依存するが、重合安定性から20重量%以下、好ましくは、1重量%から5重量%が望ましい。

【0015】シェル部の重合体は、上記のアクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体、その他の単量体60~95重量%と $\alpha\beta$ モノエチレン性不飽和カルボン40~5重量%から構成される。 $\alpha\beta$ モノエチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸等があげられる。

【0016】シェル部の共重合体の分子量は、3千から20万、望ましくは、5千から4万のものが使用される。分子量が3千以下では、シェルの安定性に欠け、機能性化合物が析出し、重合不能となり、20万を越えると水分散時の粘度がコア/シェル型エマルジョンの固形分を高くすることが出来ない。

【0017】シェル部の酸価は、20から250が望ましい。酸価が20以下では、水分散時の安定性に欠け機能性化合物の析出を招き、酸価が250を越えると溶解性が強くなり、ミセルを形成しなくなるため、重合不能である。またシェル成分としては、公知の水分散型の水溶性アルキッド、ポリエステル、ポリウレタン、マレイン化ブタジエンの水溶化物等も利用できる。

【0018】コア/シェル比は、コア組成、シェル組成及び機能性化合物の種類により異なるが、90/10~5/95の比率。好ましくは、40/60~90/10が望ましい。シェル量が5重量%以下では、重合安定性に欠け、通常の乳化剤を使用したエマルジョンと同様に、重合中に機能性化合物の析出及びエマルジョンの破壊が起こる。またシェル量が90%を越えると分散時の粘度が高くなり、高固形分のエマルジョンが得られない。

【0019】

【実施例】

(実施例1)

(シェル水溶性樹脂の合成) 還流冷却機、温度計、窒素還流ガラス管及び攪拌装置を取り付けた五つ口フラスコにイソプロピルアルコール300部を仕込窒素気流下において80℃還流加熱下に、アクリル酸80部、エチルアクリレート240部、メチルメタクリレート80部とAIBN12部からなる溶液を4時間にわたり、均一な速度で滴下した。2時間後及び、4時間後にそれぞれAIBN0.5部を添加し、さらに3時間攪拌を継続し反応を終了した。反応終了後に28%アンモニア水68部及び純水532部を加え水性分散体を得た。ここから、蒸留により、300部を留去し、イソプロピルアルコールの大部分を除去し、不揮発分40%の水分散体とした。

【0020】(機能性(紫外線吸収性)コアシェルエマルジョンの合成) 還流冷却機、温度計、窒素還流ガラス管及び攪拌装置を取り付けた五つ口フラスコに上記の樹脂水分散体を、150部(固形分60部)、イオン交換水460部、チオ硫酸ソーダ0.8部を仕込み、攪拌を開始するとともに、窒素ガスを吹き込みながら、80℃まで加熱した。ここに、メチルメタクリレート96部、エチルアクリレート64部及び2エチルヘシルアクリレート96部とブチルメトキシベンゾイルメタン(PAR*

*SOL1789:GIVAUDAN-ROUSE社製UVフィルター)6.4部、オクチルメトキシシナメート(PARSOLMCX)6.4部の混合物を4時間かけて滴下した。同時に過硫酸アンモニウム3.2部及びイオン交換水70部からなる溶液を5時間かけて滴下した。さらに2時間熟成後反応を終了した。不揮発分40%のエマルジョンが得られた。

【0021】上記方法で合成された機能性(紫外線吸収性)コアシェル型エマルジョンを40℃12カ月貯蔵後の安定性は、良好で、沈澱物等の発生は見られなかった。またつぶゲージにおいても1ミクロン以上の粗粒子の存在は、認められなかった。上記機能性コアシェル型エマルジョンをガラス板上にパーコーターで塗布(塗布量10g/m²)、乾燥後自記分光光度計U-3200(日立製作所製)で測定した結果、図1のチャートが得られた。390nmでの吸収が、90%以上であり、浸透性の強いUV-A波(320~400nm)まで吸収している事が判る。

【0022】(実施例2~10)モノマー組成、コア/シェル比、機能性化合物量を表1、2のように変えて重合を行い、実施例1と同様に安定なエマルジョンを得る事が出来た。

【0023】

【表1】

表1 実施例1~5

実施例番号	1	2	3	4	5
シェル組成	メチルメタクリレート	4.0	12.0	—	8.0
	エチルアクリレート	12.0	—	24.0	—
	ブチルアクリレート	—	4.0	—	8.0
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	—	—	—	1.0
	アクリル酸	4.0	—	6.0	1.5
	メタクリル酸	—	4.0	—	1.5
コア組成	スチレン	—	62.0	—	30.0
	メチルメタクリレート	30.0	—	21.0	30.0
	エチルアクリレート	20.0	—	—	—
	ブチルアクリレート	—	18.0	—	20.0
	2-エチルヘシルアクリレート	30.0	—	49.0	—
	ブチルメトキシベンゾイルメタン	1.6	3.2	2.4	1.6
重合安定性	粒子径(μ)	0.1	0.15	0.15	0.1
					0.2

【0024】

【表2】

表3 実施例 6~10

		6	7	8	9	10
シェ ル 組 成	メチルメタクリレート	4.0	-	2.0	10.0	16.0
	エチルアクリレート	12.0	-	14.0	-	-
	ブチルアクリレート	-	2.0	-	10.0	16.0
	スチレン	-	24.0	-	-	-
	アクリル酸	4.0	4.0	4.0	-	4.0
	メタクリル酸	-	-	-	4.0	-
コア 組 成	スチレン	-	10.0	-	36.0	14.0
	メチルメタクリレート	30.0	30.0	30.0	20.0	10.0
	エチルアクリレート	20.0	-	10.0	-	10.0
	ブチルアクリレート	-	-	-	20.0	-
	2-エチルヘキシルアクリレート	30.0	30.0	40.0	-	30.0
	ブチルメトキシベンゾイルメタン	1.6	-	-	-	-
	オクチルメトキシシナメート	1.6	-	-	-	-
	2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) 4'-ニトロベンゾイル	-	3.2	-	-	-
	β-ナフトールエチルエーテル	0.05	-	-	-	-
	ジ-ブチルアクリレート	-	-	1.0	-	-
	メトキシアクリル酸	-	-	-	3.2	-
	ブチルメタクリレート	-	-	-	-	1.6
重合安定性 粒子径 (μ)		○ 0.1	○ 0.15	○ 0.1	○ 0.1	○ 0.15

【0025】(比較例1~5)モノマー組成、コア/シェ
ル比、機能性化合物量を表3のように変えて重合を行
ったが、反応途中に、粗粒の発生及び凝集が生じ、安定*

*なエマルジョンを得る事は、出来なかった。

【0026】

【表3】

表3 比較例 1~5

比較例番号		1	2	3	4	5
シェ ル 組 成	メチルメタクリレート	4.0	4.0	4.0	24.0	18.0
	エチルアクリレート	12.0	15.2	6.0	-	20.2
	ブチルアクリレート	-	-	-	8.0	-
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	-	-	-	2.0	-
	アクリル酸	4.0	0.8	10.0	3.0	-
	メタクリル酸	-	-	-	3.0	1.8
コア 組 成	スチレン	-	62.0	-	30.0	-
	メチルメタクリレート	18.4	-	21.0	30.0	10.0
	エチルアクリレート	32.0	-	-	-	10.0
	ブチルアクリレート	-	18.0	-	20.0	-
	2-エチルヘキシルアクリレート	29.6	-	49.0	-	40.0
	ブチルメトキシベンゾイルメタン	11.6	3.2	1.2	1.6	-
	オクチルメトキシシナメート	5.6	-	1.2	5.6	0.6
	重合安定性 粒子径 (μ)	×	×	×	△ 0.5	×

【0027】(実施例11)上記機能性(紫外線吸収・
芳香性)コア-シェル型マイクロエマルジョンを用いた

記組成でアイライナーを試作した。

(配合例)

液状皮膚タイプアイライナー

カーボンブラック	4.8
2酸化チタン	2.2
ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート	1.0
イオン交換水	21.0
プロピレングリコール	5.4

9

10

カルボキシメチルセルロース

0.6

機能性コア-シェル型エマルジョン (実施例6)

65.0

防腐剤

適量

【0028】 (製法) イオン交換水にポリオキシエチレンモノステアレートを溶解し、それにカーボンブラック及び二酸化チタンを混合し、コロイドミルを用いて分散させる。これに、プロピレングリコール、カルボキシメチルセルロース、及び水性複合ポリマーエマルジョン、防腐剤を添加し、皮膜タイプアイライナーとする。上記機能性エマルジョンは、ファンデーション類、アイシャドウ、アイライナー、アイブロー、マスカラ等のアイメイクアップ化粧料類、パック、口紅、ほほ紅、サンスク*

*リーナー剤、ボディペイント、ネイルエナメル、バリアクリーム、毛髪用着色料、レグメイクアップ化粧料等の皮膚化粧料や頭髮化粧料に広く応用されるものである。

【0029】 (実施例12) 上記機能性 (紫外線吸収性) コア-シェル型エマルジョンを用いて下記組成で紙の光沢加工用のつや出し塗料を作成し、ロールコートでコート紙に塗工したところ、均一な塗膜が形成され光沢の向上が見られ、物性の低下は、認められなかった。

(配合例)

3MV-100 *

36.0

機能性コア-シェル型エマルジョン (実施例7)

48.0

プロピレングリコール

2.5

ブチルセロソルブ

1.0

JW-26 **

3.0

ケミパールW-200 ***

0.5

フォーマスターJK ****

0.1

イソプロピルアルコール

2.4

イオン交換水

6.5

* 大成化工社製 ST-アクリル水溶性樹脂 (固形分30%)

※*** 三井石油化学工業社製 水分散型ワックス

**** サンノブコ社製 消泡剤

** ジョンソンポリマー社製 水分散型マイクロワックス ※

【0030】

(物性)

光沢

○

密着性 (セロテープ/スクラッチ)

○

耐光性 (フェードメーター)

○

耐摩擦性 (学振型)

○

耐ブロッキング性

○

(80%RH・300 g/cm²・24Hr) ▯

2次接着性 (ライフボンドAV-650)

○

【図面の簡単な説明】

についての紫外線スペクトル図である。

【図1】 本発明の実施例1のエマルジョンからなる塗膜

【図1】

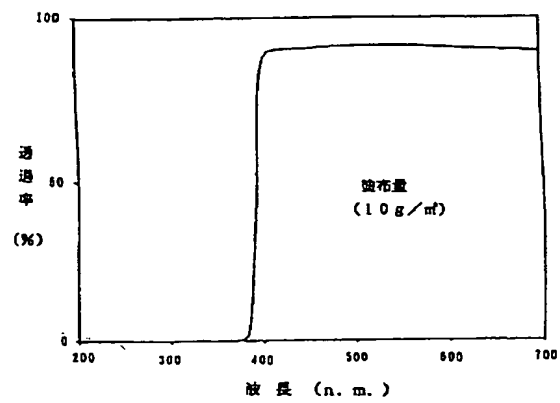


図1. 紫外線吸収スペクトル図